

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183058

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

C09D175/04

C09K 3/10

(21)Application number : 08-348099

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : NAITO HITOSHI  
AOKI MASAOKI  
SAKAGUCHI HIROHIDE

## (54) PREPARATION OF URETHANE COATING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a urethane coating material which can solve problems of the conventional urethane coating material, such as sedimentation of a powdery filler, caking, and thickening.

SOLUTION: This process for preparing a urethane coating material for use in waterproof materials, such as roofs and wall surfaces, floor materials, pavement, sealants, coating materials, coatings and the like comprises mixing 60 pts.wt. liq. component, composed mainly of an isocyanate-contg. urethane prepolymer and an aldimine, with 40 pts.wt. fly ash having an average particle diameter of not more than 100 $\mu$ m as a powdery filler at the time of application.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacture method of a urethane coating material characterized by mixing a liquefied constituent containing an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a fine-particles filler at the time of execution.

[Claim 2] A manufacture method of a urethane coating material according to claim 1 that mean particle diameter of a fine-particles filler is characterized by being less than 100 micrometers.

[Claim 3] A manufacture method of a urethane coating material according to claim 1 or 2 characterized by being the liquefied constituent with which a liquefied constituent contains an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a block amine which does not react substantially with isocyanate but generates the 1st class or the 2nd class amino group with moisture.

[Claim 4] A manufacture method of a urethane coating material according to claim 3 that a block amine is characterized by being aldimine.

[Claim 5] A manufacture method of a urethane coating material according to claim 1 or 2 characterized by being that with which a liquefied constituent consists of 2 liquid of a liquefied component containing an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a liquefied component containing a compound which has active hydrogen, and mixes these 2 liquid at the time of execution.

[Claim 6] A manufacture method of a urethane coating material according to claim 1 to 5 that a fine-particles filler is characterized by being fly ash.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the new manufacture method of the urethane coating material used for water blocking materials, such as a roof and a wall surface, flooring, pavement material, a sealing material, a coating material, a coating, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] A urethane coating material is excellent in mechanical strength, abrasion resistance, chemical resistance, weatherability, and the adhesion to a base material, since it can form the seamless paint film which was united with the base material, begins the water blocking material for roofs, and is widely used for the water blocking material for wall surfaces, flooring, pavement material, the sealing material, the coating material, the coating, etc. A urethane coating material has the common presentation which consists of the compound (henceforth an active hydrogen compound) which has active hydrogen besides [ which has an isocyanate radical ] an urethane prepolymer (henceforth an urethane prepolymer), a fine-particles filler, a catalyst, a stabilizer, a plasticizer, a thixotropy agent, other additives, etc. Especially a fine-particles filler is a major component in a spreading material by which 20-50 weight section degree combination is carried out, and has played the role important for the effect of the improvement in mechanical strength of a urethane coating material, and the improvement in economical efficiency of a spreading material.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As for a liquefied component and a fine-particles bulking agent, being mixed beforehand is [ the conventional urethane coating material ] common. However, when the fine-particles bulking agent was made to contain in a liquefied component, it resulted in producing sedimentation of a fine-particles bulking agent, caking, etc. by change with time, and the problem was in the storage stability of a product. As the solution method of of this sedimentation and caking, till the former, addition of a thixotropy agent mainly gave structural viscosity, and sedimentation and caking of a fine-particles filler were prevented. However, when the thixotropy agent was added, the viscosity of a urethane coating material rose, and there was a problem that the workability at the time of handling worsened. Moreover, also at an expensive price and economically, the thixotropy agent had become a problem as compared with other compounds. Furthermore, when conservation of the compound of a fine-particles filler included a long period of time, no matter what method [ besides addition of a thixotropy agent ] it might use, it is impossible to carry out full prevention of sedimentation and the caking of a fine-particles filler, and it had become a trouble on product storage. the effect of few moisture which remains to a fine-particles filler further again in the 1 liquid type urethane coating material which takes the device of moisture hardening -- a hardening reaction -- going on -- with time -- viscosity -- high -- becoming -- just -- being alike -- it had the big problem that a product became use impossible , and the solution method for this problem was not found out at all to current , but amelioration was demanded strongly .

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. inquired wholeheartedly in order to

solve these technical problems. Consequently, in order to have solved a problem of sedimentation and caking of a fine-particles filler by containing a fine-particles filler in a raw material, and a problem of effect of moisture in a fine-particles filler, a method of separating a liquefied component and a fine-particles filler till execution, and mixing both at the time of execution was a perfect method, and it finds out excelling also in economical efficiency further, and came to complete this invention. This invention relates to a new manufacture method of mixing a liquefied constituent containing an urethane prepolymer, and a fine-particles filler at the time of execution, and obtaining a urethane coating material.

[0005] That is, this invention offers the following (1) - (6).

- (1) A manufacture method of a urethane coating material characterized by mixing a liquefied constituent containing an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a fine-particles filler at the time of execution.
- (2) A manufacture method of a urethane coating material given in (1) that mean particle diameter of a fine-particles filler is characterized by being less than 100 micrometers.
- (3) (1) characterized by being the liquefied constituent with which a liquefied constituent contains an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a block amine which does not react substantially with isocyanate but generates the 1st class or the 2nd class amino group with moisture, or a manufacture method of a urethane coating material given in (2).
- (4) A manufacture method of a urethane coating material given in (3) that a block amine is characterized by being aldimine.
- (5) (1) characterized by being that with which a liquefied constituent consists of 2 liquid of a liquefied component containing an urethane prepolymer which has an isocyanate radical, and a liquefied component containing a compound which has active hydrogen, and mixes these 2 liquid at the time of execution, or a manufacture method of a urethane coating material given in (2).
- (6) A manufacture method of a urethane coating material given in either of (1) - (5) to which a fine-particles filler is characterized by being fly ash.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to details in more detail. The liquefied constituent of this invention is the component of the liquefied urethane coating material which does not contain a fine-particles filler. All of liquefied constituents or the one section contributes to a hardening reaction, and a fine-particles filler is not contributed to a hardening reaction. It is possible to apply to the device by the reaction of (1) isocyanate later mentioned in this invention and active hydrogen, the device by moisture hardening of (2) isocyanates, and any hardening device of the device using (3) block amine.

[0007] An isocyanate compound and well-known compounds which have two or more active hydrogen in a monad, such as polyol and an amine compound, are made to react with the urethane prepolymer which is used in this invention and which has an isocyanate radical, so that an isolation isocyanate radical may remain by the well-known method. That is, an isocyanate compound and a compound with active hydrogen are made to react at 100 degrees C for several hours, and are manufactured. The range where the isocyanate radical content has 0.3 - 20.0 desirable especially desirable % of the weight is 0.5 - 15.0 % of the weight.

[0008] As an isocyanate compound used here, specifically For example, 1 tolylene diisocyanate (the various mixture of an isomer is included), Diphenylmethane diisocyanate (the various mixture of an isomer is included), 3, 3'-dimethyl -4, 4'-biphenylene di-isocyanate, 1, 4-phenylene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, Naphthylene diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'-diisocyanate, Isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation KISHIJI range isocyanate, 1, 4-cyclohexyl diisocyanate, the 1-methyl -2, 4-diisocyanato cyclohexane, 2, 4, and 4-trimethyl -Diisocyanate, such as a 1 and 6-G SOSHIANATO-hexane, 24, 4', 4''-triphenylmethane triisocyanate, Tri-isocyanate, such as tris (4-phenyl isocyanato) thio phosphate, They are polyfunctional isocyanates, such as the urethane-ized denaturation article of the 3 aforementioned isocyanates, an isocyanuration denaturation article, a carbodiimide-ized denaturation article, a view let-ized denaturation article, crude tolylene diisocyanate, and polymethylene polyphenyl isocyanate.

[0009] With furthermore, the compound which has two or more active hydrogen in the monad

used here They are the compound which has two or more pieces or an amino group for hydroxyl, and has two or more pieces or hydroxyl, and an amino group for more than a piece or a sulfhydryl group, or the compound which has hydroxyl and a sulfhydryl group. Specifically for example Water, ethylene glycol, propylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, Polyhydric alcohol or anilines, such as pentaerythritol, a sorbitol, and a cane sugar, Aromatic amines, such as tolylenediamine, p, and p'-diamino-diphenylmethane, Ethylenediamine, ethanolamine, diethanolamine, The polyether polyols obtained by carrying out the addition polymerization of propylene oxide or propylene oxide, and the ethyleneoxide to the mixture of the compounds which have two or more active hydrogen in the fatty amine of \*\* or alkanolamine, and these aforementioned monads, or these compounds The polyether amine compounds which change the hydroxyl of said polyether polyols into the amino group, and are obtained Polytetramethylene ether polyols and polycarbonate polyols The poly caprolactone polyols and the polyester polyols like a polyethylene horse mackerel peat Polybutadiene polyols and the ester of a higher fatty acid like castor oil They are the polymer polyols which carried out the graft of the vinyl monomer and obtained it to polyether polyol or polyester polyol, the compound obtained by copolymerizing the well-known ethylenic unsaturated monomer which has active hydrogen more than a piece in a monad, ether which has a sulfhydryl group.

[0010] It is possible for there to be aldimine, oxazolidine, enamine, the poly ketimine, a beta-lactam, etc. as a block amine used in this invention, and to mix and use at least one sort or two sorts or more among these. Preferably, the number of the amino groups of the amine compound hydrolyzed and produced and a number of an isocyanate radical of ratios which are contained in an urethane prepolymer are mixed in 0.5 to 2.0, and proportion used as 0.7 to 1.5, and, as for this block amine, are obtained. Use of aldimine is the most desirable also in the above from excelling in engine-performance balance, such as the storage stability of a liquefied constituent, the hardenability of a urethane coating material, and hardened material physical properties.

[0011] the aldimine described above here -- the following general formula -- it expresses with (1 [-izing 1]) -- having [0012]

[Formula 1]



(However, X shows the aryl group of carbon numbers 6-15 among a formula.) Y shows a polyoxyalkylene group divalent [ with 70-6000 ] in carbon numbers 2-15 and a divalent or trivalent hydrocarbon group, or molecular weight, or trivalent. n shows 2 or 3.

As an amine compound used for manufacture of aldimine 1) Ethylenediamine, 1, 3-diaminopropane, a tetramethylenediamine, A hexamethylenediamine, heptamethylene diamine, octamethylene diamine, Aliphatic series diamine [ , such as deca methylene diamine ], 4, and 4'-diaminohexylmethane, Isophorone diamine, bis-aminomethyl cyclohexane, 2, and 5- or 2, 6-diamino methyl bicyclo [2.2.1] heptane, Alicycle group diamines, such as diamino cyclohexane and 3(4)8(9)-screw (aminomethyl)-tricyclo [5.2.1.02.6] Deccan, Diamino diphenylmethane, diamino diphenyl ether, xylylene diamine, Aromatic series diamines, such as phenylenediamine, 3, 5-diethyl toluene -2, 4- or 2, and 6-diamine, Diamines, such as polyoxyalkylene diamine which changes into the amino group the hydroxyl of the polyoxy alkylene glycol which carried out the addition polymerization of propylene oxide and/or the ethyleneoxide, and obtained them to water, ethylene glycol, propylene glycol, etc., and is obtained, 2) Triamine, such as 1, 3, 5-tris (aminomethyl) benzene, 1 and 3, and 5-tris (aminomethyl) cyclohexane, There is triamine, such as polyoxyalkylene triamine which changes into the amino group the hydroxyl of the polyoxyalkylene triol which carried out the addition polymerization of propylene oxide and/or the ethyleneoxide, and obtained them to a glycerol, trimethylol propane, etc., and is obtained, etc.

[0013] Moreover, as the above-mentioned amine compound and an aldehyde made to react, there are a benzaldehyde, o-torr aldehyde, m-torr aldehyde, p-torr aldehyde, 4-ethyl HENZU aldehyde, 4-propyl benzaldehyde, 4-butyl benzaldehyde, 2, 4-dimethyl benzaldehyde, 2 and 4, a 5-trimethyl benzaldehyde, p-anisic aldehyde, a p-ethoxy benzaldehyde, etc., for example.

[0014] Using solvents, such as toluene or a xylene, under an acid catalyst, the aldimine expressed with the above-mentioned general formula (1) performs dehydration according the

above-mentioned amine compound and the above-mentioned aldehyde to azeotropy, and a reaction is continued and it is obtained until the distillate of the moisture into a water separator stops. 1-2Eq of aldehydes is suitable for the rate of the above-mentioned amine compound and the above-mentioned aldehyde to 1Eq of amines.

[0015] The fine-particles filler used by this invention serves as a major component contained at least 10% of the weight or more in a urethane coating material, and the fine-particles additive by which little addition is carried out into a spreading material for the purpose of coloring, CHIKUSO nature grant, etc. is not contained. The fine-particles filler is usable in a well-known thing. as a fine-particles filler -- concrete -- for example, an oxide (a silica and an alumina --) carbonates (a calcium carbonate --), such as a zirconia, an iron oxide, titanium oxide, and a magnesia hydroxides (an aluminum hydroxide --), such as a magnesium carbonate and zinc carbonate silicates (glass, a kaolin, clay, and talc --), such as a magnesium hydroxide sulfates (a calcium sulfate --), such as fly ash, a mica, and wollastonite carbon (carbon black, graphite, etc.), such as a barium sulfate, and a titanate (titanic-acid potash --) Nitrides, such as barium titanate (aluminum nitride, silicon nitride, etc.), There is an organic fine-particles filler of various resin powder, such as inorganic fine-particles fillers, such as carbide (silicon carbide, titanium carbide, etc.) and phosphate ferrites (calcium phosphate, phosphoric-acid iron, etc.) (a barium ferrite, calcium ferrite), hard urethane, phenol resin, and a polyvinyl chloride. One sort or two sorts or more can be mixed, and these can be used.

[0016] The particle size of a fine-particles filler affects the reinforcement of a hardened material. Since it is in the orientation for the reinforcement of a hardened material to become small when particle size is large, the particle size of a fine-particles filler is 100 micrometers or less preferably, and is 50 micrometers or less still more preferably.

[0017] In a spreading material, below 10-% of the weight or more section [ 70 ] weight % is desirable still more desirable, and the amount of a fine-particles filler is 60 or less % of the weight 20 % of the weight or more. The amount of a fine-particles filler is in the orientation for the elongation of a hardened material to fall and for physical-properties balance to worsen, when the reinforcement of a hardened material becomes low at less than 10 % of the weight into a spreading material and the amount of a fine-particles filler exceeds 70 % of the weight.

[0018] The fine-particles filler with which mixed distribution is possible, the viscosity rise after mixing is small with a filler, and a hardened material serves as high intensity and high elongation from mixing a fine-particles filler into a liquefied constituent easily in this invention at the time of execution is desirable. Fly ash is desirable also in it. Fly ash is a globular form filler generated in combustion of the impalpable powder coal currently used in the thermal power station, mixed distribution is easily possible for this fly ash in a liquefied component, the viscosity rise after mixed distribution is also small, since the urethane hardened material which added this fly ash further is excellent in the physical-properties balance of reinforcement and elongation, as a fine-particles filler used for this invention, fly ash is excellent, and it is especially desirable.

[0019] The catalyst furthermore used by this invention, a stabilizer, a plasticizer, an adhesion grant agent, and other assistants are explained.

[0020] Specifically as an example of the curing catalyst used in this invention, they are carboxylic-acid metal salts, such as a dibutyl tin JIRAU rate, lead octylate, stannous octoate, iron octoate, bismuth octoate, and BISUMASUNEODEKAETO, a tertiary amine compound, an imidazole compound, etc.

[0021] Moreover, as an example of the plasticizer used by this invention, they are specifically dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, dilauryl phthalate, butyl benzyl phthalate, dioctyl phthalate, dioctyl horse mackerel \*\*-TO, di-isodecyl adipate, di-isodecyl phthalate, trioctyl phosphate, chlorinated paraffin, etc.

[0022] As an example of the solvent used in this invention, it is ether ester, such as ketones, such as ester, such as the petroleum solvents and ethyl acetate which specifically result in a kerosene cut from the other gasolines of aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, a hexane, a heptane, and an octane, and butyl acetate, an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, a cellosolve acetate, and butyl-cellosolve acetate.

[0023] Moreover, as an example of an adhesion grant agent, they are a silane coupler, a titanate coupler, etc. Furthermore as an example of a coloring agent, they are a pigment, a color, etc. (carbon black, a titanium white, red ocher, SHINKASHA red, a farce tread, the Quinacridone red, cyanine blue, cyanine green, chrome green, ochre, titan yellow, first yellow, etc.).

[0024] Moreover, as an example of a stabilizer, they are a hindered phenol system compound, a triazole system compound, a hindered amine system compound, etc. Furthermore as an example of a thixotropy agent, they are colloidal silica, a fatty-acid amide wax, stearin acid aluminum, a surface treatment bentonite, a polyethylene staple fiber, a phenol resin staple fiber, etc.

Moreover, as an example of a defoaming agent, it is a silicone compound etc.

[0025] What is depended on the reaction of (1) isocyanate compound and an active hydrogen compound as a hardening device of the urethane coating material of this invention (henceforth the device by the reaction of isocyanate and active hydrogen), (2) Some isocyanate compounds react with the moisture in air, and an amine compound is produced. What is depended on the reaction of the produced amine compound and an isocyanate compound The block amine compound (henceforth a block amine) which does not react to (it is hereafter called the device by moisture hardening of isocyanate) and (3) isocyanate compounds substantially with isocyanate, but generates the 1st class or the 2nd class amino group with moisture is made to live together. A block amine reacts with the moisture in air, produces an amine compound, and is divided roughly into three of what is depended on the reaction of the produced amine compound and an isocyanate compound (henceforth the device using a block amine).

[0026] (1) When using the device by the reaction of isocyanate and active hydrogen, a liquefied constituent has 2 indispensable liquid of the liquefied component containing an urethane prepolymer, and the liquefied component containing an active hydrogen compound, the liquefied component which contains an urethane prepolymer when using the device by moisture hardening of (2) isocyanates is indispensable, and when using the device using (3) block amine further, the liquefied component containing an urethane prepolymer and a block amine is indispensable.

Therefore, although a liquefied component serves as 1 liquid in the case where a liquefied component uses the device by moisture hardening of 2 liquid and (2) isocyanates, and the device using (3) block amine in the case where the device by the reaction of (1) isocyanate and active hydrogen is used, it is also possible to divide these liquefied components into further two or more liquid, and to consider as the configuration of 2 liquid or 3 liquid or more.

[0027] (1) Since a liquefied component becomes 2 or more liquid in the case where the device by the reaction of isocyanate and active hydrogen is used, as compared with the case where the point that a mixed man day increases uses other hardening devices, it is disadvantageous.

(2) Although a liquefied component can consist of only 1 liquid components and handling has a simple advantage in the case where the device by moisture hardening of isocyanate is used, in case some isocyanate compounds of a hardening process react with the moisture in air and it generates an amine compound, the byproduction of the carbon dioxide gas is carried out, and this carbon dioxide gas may tend to cause the problems, such as foaming of a hardened material.

(3) Since it also has the feature that problems, such as foaming of a hardened material, do not arise in order that there may be no generating of carbon dioxide gas etc. in a hardening process further in addition to a liquefied component being able to consist of only 1 liquid components, and handling having a simple advantage by the device using a block amine, the liquefied component of a presentation using the hardening device using (3) block amine is the most desirable in this invention.

(3) In using the hardening device using a block amine, since a hardening reaction is based on the moisture in air, hardening progresses mainly from the surface of a spreading material, and hardening inside a spreading material comes to take time amount in the winter when temperature and humidity become low. Since it is possible to add water to a liquefied component and a fine-particles filler in this invention at the time of execution, it is possible by advancing hardening to homogeneity in a spreading material by addition of water, and adjusting the addition of water further to adjust the setting time to arbitration.

[0028] Also when using which hardening device, it is possible to add well-known additives (a

curing catalyst, a plasticizer, a solvent, an adhesive grant agent, a coloring agent, a defoaming agent, a stabilizer, thixotropy agent, etc.) into a liquefied constituent for the purpose of adjusting the viscosity of hardenability and a spreading material, coloring, resistance, and CHIKUSO nature. Furthermore, it is also possible to add at the time of execution rather than to add an additive to a liquefied constituent beforehand.

[0029] A liquefied constituent is 1 liquid, and further, at the time of execution, in the case of one kind, a filler is also mixed with a liquefied constituent and a fine-particles filler, and manufactures a urethane coating material to it. Although three or more components will be mixed when a liquefied constituent adds 2 or more liquid and an additive at the time of execution, or when a fine-particles filler is two or more kinds, these mixing can be carried out in order of arbitration.

[0030] In the urethane coating material of this invention, in case a fine-particles filler is mixed with a liquefied constituent at the time of execution, use of the agitator agitated and mixed efficiently for a short time is desirable. Although the propeller-type hand agitator (the example of a product: power mixer made from RYOUBI) currently generally used is also usable The agitator (the example of a product: hard mixer by Japanese SOSE industrial company 18LM mold) of format which raised churning effectiveness more and which a container rotates, and the container wall surface section fails to scratch by the stationary plate, simultaneously is mixed with a small propeller type agitator, Use of the mixer (the example of a product: vacuum hard mixer UV-20 L type made from Japanese SOSE) which performs dropping [ scratch ] and mixing of a can wall surface to coincidence by the impeller of an L type under reduced pressure is desirable. The method of applying the urethane coating material of this invention to main parts, such as a concrete bed, can be enforced with a conventional method. For example, it can carry out by the method by the trowel, the lake, the roller, a spray, etc.

[0031]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention in more detail, thereby, this invention is not restricted at all. The section shows the weight section among an example.

[0032] [The synthetic example of an urethane prepolymer]

Inserted the 2 and 4-tolylene diisocyanate 102 section and the polyoxypropylene triol (Triol-5000, molecular weight 5000) 898 section in the reaction container equipped with synthetic example 1 agitator and a thermometer as diisocyanate, it was made to react at 100 degrees C under a nitrogen air current for 10 hours, and the urethane prepolymer P-1 (an end NCO radical is 2.5 % of the weight) was obtained.

[0033] The urethane prepolymer P-2 (an end NCO radical is 2.7 % of the weight) was obtained from the tolylene diisocyanate 100 section and the polyoxypropylene triol (molecular weight 5000) 900 section whose isomer ratio of 2 or 4 : 2 or 6 bodies is 65:35 like the example 1 of synthetic example 2 composition.

[0034] The urethane prepolymer P-3 (an end NCO radical is 2.4 % of the weight) was obtained from the 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate 141 section and the polyoxypropylene triol (molecular weight 5000) 859 section like the example 1 of synthetic example 3 composition.

[0035] [The synthetic example of a block amine]

The tetramethylenediamine 88 section (2.0Eq), the formic acid 0.1 section, and the toluene 500 section were inserted in synthetic example 4 agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the reaction container equipped with a water separator, and it mixed at the room temperature under the nitrogen air current. The p-torr aldehyde 300 section (2.5Eq) was dropped in about 30 minutes from the dropping funnel after about 10 minutes. The reaction was continued for about 6 hours until the moisture distillate stopped flowing back. The distilled-off water was the 36 sections. Next, outside \*\* was set as 150 degrees C. Then, toluene and an unreacted p-torr aldehyde were distilled off. The reactants (A-1) obtained after distilling off were the 290 sections. Moreover, as a result of measuring the infrared absorption spectrum of the obtained reactant, the characteristic absorption spectrum of  $-N=CH-$  was accepted in  $1640\text{cm}^{-1}$ . Dialdimine and A-1 were amine \*\* 381 mgKOH/g, and were a yellow liquid at the room temperature.

[0036] According to synthetic example 5 JP,2-168,A, 1 and 4-screw {3 and 3-dimethyl-2-oxo--



1-[3-(2-(2-ethoxy ethoxy) ethoxycarbonyl aminomethyl) benzyl] azetidine-4-IRU} piperazine was compounded, and beta-lactam and A-2 (amine \*\* 133 mgKOH/g) were obtained.

[0037] [Example]

Example 1 urethane prepolymer P-1 The 45.3 sections, aldimine A-1 The 4.1 sections, DOP The 5.0 sections, xylene The five sections, the octylic acid 0.2 section, and the tinuvin B-75 (Ciba-Geigy make) 0.5 section were mixed, and the liquefied constituent G-1 was adjusted. A deposit of a solid-state component, separation of liquid, etc. were not seen by the storage for [ room temperature ] one year, but the rises of viscosity of the obtained liquefied constituent G-1 were also few. Liquefied constituent G-1 It is fly ash (5000 Chichibu Onoda Cement ONODA super flow SF- # mean particle diameter of 8 micrometers) to the 60.1 sections. The 40 sections were with the vacuum hard mixer UV-20 L type made from Japanese SOSE, and it agitated and mixed under reduced pressure for 10 minutes. the viscosity after mixing -- 8000cPs(es) (25 degrees C) -- it is -- a trowel -- it had good workability in coating etc. The physical-properties values of a hardened material were a degree of hardness 66 (ShoreA), tensile strength 29 (kgf/cm<sup>2</sup>), (%) and elongation 820, and tearing strength 18 (kgf/cm), and were good physical-properties balance as a urethane coating material. In the liquefied constituent G-1, although the hardened material was similarly manufactured after storage for one year at the room temperature, the falls of a physical-properties value are few and a problem was not looked at at all by use.

[0038] By the blending ratio of coal and the churning / mixing method which are shown in two to example 7 table 1, the hardened material was manufactured like the example 1. Each hardened material was good physical-properties balance as a urethane coating material.

[0039] Example 8 urethane prepolymer P-2 The tinuvin B-75 (Ciba-Geigy make) 0.5 section was mixed in the 50 sections, and the liquefied component G-81 was adjusted to them. The fall of end NCO radical concentration and the rises of viscosity of the obtained liquefied component G-81 were also few at the storage for [ room temperature ] one year. Polyoxypropylene diol (Diol-3000, molecular weight 3000) It is 4 and 4'-methylenebis (2-chloroaniline) (MOCA) to the 26.8 sections. The 2.0 sections were dissolved, the lead octylate 0.2 section and the dioctyl-phthalate (DOP) 10 section were added, and the liquefied component G-82 was adjusted. The obtained liquefied component G-82 was a yellow transparence liquid, a deposit of a solid-state component, separation of liquid, etc. were not seen by the storage for [ room temperature ] one year, and change was not looked at by liquid viscosity. Liquefied component G-81 The 50.5 sections, liquefied component G-82 The 39 sections, the calcium-carbonate (HOWAITON SSB made from Shiroishi calcium, mean particle diameter of 1.3 micrometers) 30 section, and the kaolin clay (N made from Tsuchiya kaolin and N-kaolin clay, mean particle diameter of 6.5 micrometers) 10 section were with the vacuum hard mixer UV-20 L type made from Japanese SOSE, and it agitated and mixed under reduced pressure for 10 minutes. the viscosity after mixing -- 8300cP(s) (25 degrees C) -- it is -- a trowel -- it had good workability in coating etc. The physical-properties values of a hardened material are a degree of hardness 69 (ShoreA), tensile strength 35 (kgf/cm<sup>2</sup>), elongation 800, and tearing strength 17 (kgf/cm)(%). As a urethane coating material, it was good physical-properties balance. In the liquefied component G-81 and the liquefied component G-82, although the hardened material was similarly manufactured after storage for one year at the room temperature, the falls of a physical-properties value are few and a problem was not looked at at all by use.

[0040] Example 9 urethane prepolymer P-3 The 50 sections, DOP The five sections, xylene The five sections and the tinuvin B-75 (Ciba-Geigy make) 0.5 section were mixed, and the liquefied constituent G-9 was adjusted. A deposit of a solid-state component, separation of liquid, etc. were not seen by the storage for [ room temperature ] one year, but the rises of viscosity of the liquefied constituent G-9 were also few. Liquefied component G-9 The 60.5 sections, the calcium-carbonate (HOWAITON SSB made from Shiroishi calcium) 30 section, and the kaolin clay (N made from Tsuchiya kaolin and N-kaolin clay) 10 section were with the vacuum hard mixer UV-20 L type made from Japanese SOSE, and it agitated and mixed under reduced pressure for 10 minutes. the viscosity after mixing -- 15000cP(s) (25 degrees C) -- it is -- a trowel -- it is satisfactory to the workability of coating -- it was a thing. The physical-properties values of a hardened material were a degree of hardness 65 (ShoreA), tensile strength 25

(kgf/cm<sup>2</sup>), (%) and elongation 740, and tearing strength 16 (kgf/cm), and were good physical-properties balance as a urethane coating material. In the liquefied component G-9, although the hardened material was similarly manufactured after storage for one year at the room temperature, the falls of a physical-properties value are few and a problem was not looked at at all by use.

[0041] The liquefied component G-10 was adjusted like the example 1 by the blending ratio of coal shown in example 10 table 2. Liquefied component G-10 The water 0.2 section and the fly ash (5000 Chichibu Onoda Cement ONODA super flow SF- # mean particle diameter of 8 micrometers) 40 section were in the 60.1 sections with the vacuum hard mixer UV-20 L type made from Japanese SOSE, and it agitated and mixed under reduced pressure for 10 minutes. the viscosity after mixing -- 9000cP(s) (25 degrees C) -- it is -- a trowel -- it had good workability in coating etc. The physical-properties values of a hardened material are a degree of hardness 66 (ShoreA), tensile strength 31 (kgf/cm<sup>2</sup>), elongation 800, and tearing strength 18 (kgf/cm)(%). As a urethane coating material, it was good physical-properties balance.

[0042] By the blending ratio of coal and the churning / mixing method which are shown in 11 to example 12 table 2, the hardened material was manufactured like the example 1. In the example 11, the calcium carbonate (product K#1 made from Sankyo milling) with a mean particle diameter of 250 micrometers was used as a fine-particles filler in the calcium carbonate (product G#100 made from Sankyo milling) with a mean particle diameter of 40 micrometers, and the example 12. The elongation of a hardened material fell notably as the mean particle diameter of a fine-particles filler became large.

[0043] It is the urethane prepolymer P-1 under a desiccation nitrogen air current to the reaction container equipped with example of comparison 1 agitator, and a thermometer. The 45.3 sections, aldimine A-1 The 4.1 sections, DOP The 5.0 sections, xylene The five sections and the octylic acid 0.2 section were inserted, and churning mixing was carried out for 5 minutes at the room temperature. The calcium-carbonate (HOWAITON SSB made from Shiroishi calcium) 30 section and the kaolin clay (N made from Tsuchiya kaolin and N-kaolin clay) 10 section were added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature, it agitated for 20 minutes under room temperature reduced pressure further, and the urethane coating material H-1 was obtained. When the urethane coating material H-1 was stored for one year at the room temperature, sedimentation and caking of a fine-particles filler were seen, and the rise of viscosity was remarkably unusable as a urethane coating material.

[0044] It is the polyoxypropylene diol (Diol-3000) of molecular weight 3000 under a desiccation nitrogen air current to the reaction container equipped with example of comparison 2 agitator, and a thermometer. It is 4 and 4'-methylenebis (2-chloroaniline) (MOCA) to the 26.8 sections. The 2.0 sections were inserted, it agitated for 10 minutes at 80 degrees C, and MOCA was dissolved. After cooling at 40 degrees C, after adding the lead octylate 0.2 section and the dioctyl-phthalate (DOP) 10 section and agitating for 5 minutes, the calcium-carbonate (HOWAITON SSB made from Shiroishi calcium) 30 section and the kaolin clay (N made from Tsuchiya kaolin and N-kaolin clay) 10 section were inserted, and it agitated for 30 minutes at the room temperature, it agitated for 20 minutes under room temperature reduced pressure further, and the urethane coating material curing agent H-2 was obtained. When the urethane coating material curing agent H-2 was stored for one year at the room temperature, sedimentation and caking of a fine-particles filler were seen, and it was unusable as a urethane coating material.

[0045] It is the urethane prepolymer P-3 under a desiccation nitrogen air current to the reaction container equipped with example of comparison 3 agitator, and a thermometer. The 50 sections, DOP The five sections, xylene The five sections were inserted and churning mixing was carried out for 5 minutes at the room temperature. The calcium-carbonate (HOWAITON SSB made from Shiroishi calcium) 30 section and the kaolin clay (N made from Tsuchiya kaolin and N-kaolin clay) 10 section were added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature, it agitated for 20 minutes under room temperature reduced pressure further, and the urethane coating material H-3 was obtained. When the urethane coating material H-3 was stored for one year at the room temperature, sedimentation and caking of a fine-particles filler were seen, and the rise of viscosity was remarkably unusable as a urethane coating material.

[0046]

[A table 1]

表-1

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9
＝液状成分（１）＝	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-81	G-9
P-1	45.3	45.3	45.3	54.4	36.2	45.3	40.2	50	50
P-2									
P-3									
A-1	4.1	4.1	4.1	4.9	3.3	4.1			
A-2							9.2		
DOP	5	5	5	5	5	5	5		5
キシレン	5	5	5	5	5	5	5		5
オクチル酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
チヌピンB-75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
＝液状成分（２）＝								G-82	
MOCA								2.0	
Diol-3000								26.8	
オクチル酸鉛								0.2	
DOP								10	
＝粉体充填材＝									
SF-#5000	40	40	40	30	50		40		
ワイドSSB						30		30	30
N,N-オキソレ-						10		10	10
配合後粘度,cP(25℃)	8000	7800	7900	7500	11000	8500	7900	8300	15000
撹拌・混合方法	A	B	C	A	A	A	A	A	A
（物性）									
硬度,(ShoreA)	66	66	66	63	70	68	65	69	65
引張強さ,(kgf/cm <sup>2</sup> )	29	28	28	28	25	27	26	35	25
伸び,(%)	820	650	640	1080	520	750	840	800	740
引裂強さ,(kgf/cm)	18	17	17	19	15	16	17	17	16
（１年保存後物性）									
硬度,(ShoreA)	66	—	—	—	—	—	65	68	64
引張強さ,(kgf/cm <sup>2</sup> )	28	—	—	—	—	—	23	32	22
伸び,(%)	790	—	—	—	—	—	800	780	700
引裂強さ,(kgf/cm)	17	—	—	—	—	—	16	16	15

混合・撹拌方法

A：真空ハードミキサーUV-20L型で10分間減圧下撹拌・混合

B：ハードミキサー18LM型で10分間撹拌・混合

C：パワーミキサーで10分間撹拌・混合

[0047]

[A table 2]

表-2

	実施 例10	実施 例11	実施 例12
= 液状成分 (1) =	G-10	G-11	G-12
P-1	45.3	45.3	45.3
P-2			
P-3			
A-1	4.1	4.1	4.1
A-2			
DOP	5	5	5
キシレン	5	5	5
オクチル酸	0.2	0.2	0.2
チヌビンB-75	0.5	0.5	0.5
= 添加剤 =			
水	0.2		
= 粉体充填材 =			
SF-#5000	40		
G#100		40	
K#5			40
配合後粘度, cP (25℃)	9000	7300	6000
撹拌・混合方法	A	A	A
(物性)			
硬度, (ShoreA)	66	63	48
引張強さ, (kgf/cm <sup>2</sup> )	31	26	10
伸び, (%)	800	650	150
引裂強さ, (kgf/cm)	18	16	8

## 混合・撹拌方法

A: 真空ハードミキサーUV-20L型で10分間減圧下撹拌・混合

[0048]

[Effect of the Invention] According to this invention, sedimentation and caking of the fine-particles filler of the urethane coating material which mixed the conventional fine-particles filler beforehand, and troubles, such as thickening, are solvable by mixing the liquefied constituent and fine-particles filler containing an urethane prepolymer at the time of execution. The storage over a long period of time is possible for the liquefied constituent of this invention, and a filler.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 183058

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

D

審査請求 未請求 請求項の数 6

OL

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-348099

(22) 出願日 平成8年(1996)12月26日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 内藤 等

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 青木 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 坂口 博英

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 ウレタン塗布材料の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 屋根・壁面等の防水材、床材、舗装材、シーリング材、コーティング材、塗料等に利用されるウレタン塗布材料の製造方法に於いて、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとアルジミンとを主成分として含有する液状成分 60 重量部に粉体充填材としてフライアッシュ 40 重量部とを施工時に混合することを特徴とする新規な製造方法。

【効果】 本発明のウレタン塗布材料の製造方法により、従来のウレタン塗布材料に見られる粉体充填材の沈降・ケーキングや、増粘等の問題点を解決することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する液状組成物と、粉体充填材とを施工時に混合することを特徴とするウレタン塗布材料の製造方法。

【請求項 2】 粉体充填材の平均粒径が、100  $\mu$ m 未満であることを特徴とする請求項 1 記載のウレタン塗布材料の製造方法。

【請求項 3】 液状組成物が、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、イソシアネートと実質的に反応せず水分により第 1 級あるいは第 2 級アミノ基を生成するブロックアミンとを含有する液状組成物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のウレタン塗布材料の製造方法。

【請求項 4】 ブロックアミンが、アルジミンであることを特徴とする請求項 3 記載のウレタン塗布材料の製造方法。

【請求項 5】 液状組成物が、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する液状成分と、活性水素を有する化合物を含有する液状成分の 2 液から成り、この 2 液を施工時に混合するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のウレタン塗布材料の製造方法。

【請求項 6】 粉体充填材が、フライアッシュであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のウレタン塗布材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋根・壁面等の防水材、床材、舗装材、シーリング材、コーティング材、塗料等に利用されるウレタン塗布材料の新規製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ウレタン塗布材料は、機械強度、耐摩耗性、耐薬品性、耐候性、基材への密着性に優れ、基材と一体となったシームレスな塗膜が形成可能であることから、屋根用防水材をはじめ、壁面用防水材、床材、舗装材、シーリング材、コーティング材、塗料等に広く利用されている。ウレタン塗布材料はイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（以下ウレタンプレポリマーという）の他、活性水素を有する化合物（以下活性水素化合物という）、粉体充填材、触媒、安定剤、可塑剤、揺変剤、その他添加剤等からなる組成が一般的である。特に粉体充填材は塗布材料中の 20～50 重量部程度配合される主要成分であり、ウレタン塗布材料の機械強度向上の効果および、塗布材料の経済性向上に重要な役割を果たしている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のウレタン塗布材料は、液状成分と粉体充填剤は予め混合されているのが普通である。しかし、液状成分中に粉体充填剤を含有さ

せると、経時的変化により粉体充填剤の沈降、ケーキングなど生ずる結果となり、製品の貯蔵安定性に問題があった。この沈降やケーキングの解決方法として、従来までは主として揺変剤の添加により構造粘性を付与し粉体充填材の沈降・ケーキングを防止していた。しかし、揺変剤を添加するとウレタン塗布材料の粘度が上昇し、取り扱い時の作業性が悪くなるという問題があった。また、揺変剤は他の配合物と比較して高価であり経済的にも問題となっていた。さらに、粉体充填材の配合物の保存が長期に渡る場合には、揺変剤の添加の他いかなる方法を用いても、粉体充填材の沈降・ケーキングを完全防止することは不可能であり、製品貯蔵上の問題点となっていた。さらにまた、湿気硬化の機構をとる 1 液型のウレタン塗布材料においては粉体充填材に残留する僅かな水分の影響により硬化反応が進行し経時的に粘度が高くなり、ついには製品が使用不能になるという大きな問題を有しており、この問題に対する解決方法は現在まで全く見いだされておらず、強く改良が要求されていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、粉体充填材を原料中に含有することによる粉体充填材の沈降・ケーキングの問題、および粉体充填材中の水分の影響の問題を解決するには、液状成分と粉体充填材を施工時まで分離しておき施工時に両者を混合する方法が完全な方法であり、さらに経済性にも優れていることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は、ウレタンプレポリマーを含有する液状組成物と、粉体充填材とを施工時に混合してウレタン塗布材料を得る新規製造方法に関するものである。

【0005】すなわち、本発明は以下の（1）～（6）を提供するものである。

（1） イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する液状組成物と、粉体充填材とを施工時に混合することを特徴とするウレタン塗布材料の製造方法。

（2） 粉体充填材の平均粒径が、100  $\mu$ m 未満であることを特徴とする（1）記載のウレタン塗布材料の製造方法。

（3） 液状組成物が、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、イソシアネートと実質的に反応せず水分により第 1 級あるいは第 2 級アミノ基を生成するブロックアミンとを含有する液状組成物であることを特徴とする（1）又は（2）記載のウレタン塗布材料の製造方法。

（4） ブロックアミンが、アルジミンであることを特徴とする（3）記載のウレタン塗布材料の製造方法。

（5） 液状組成物が、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する液状成分と、活性水素を有する化合物を含有する液状成分の 2 液から成り、この 2 液を施工時に混合するものであることを特徴とする

(1) 又は (2) 記載のウレタン塗布材料の製造方法。

(6) 粉体充填材が、フライアッシュであることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載のウレタン塗布材料の製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、さらに詳しく本発明を詳細に説明する。本発明の液状組成物とは粉体充填材を含まない液状のウレタン塗布材料の成分である。液状組成物の全部または1部が硬化反応に寄与し、粉体充填材は硬化反応に寄与しない。本発明では後述する (1) イソシアネートと活性水素の反応による機構、 (2) イソシアネートの湿気硬化による機構、 (3) ブロックアミンを用いる機構のいずれの硬化機構にも適用することが可能である。

【0007】本発明において使用する、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとはイソシアネート化合物とポリオール、アミン化合物等、一分子中に二個以上の活性水素を持つ公知の化合物とを公知の方法で遊離イソシアネート基が残存するように反応せしめたものである。即ちイソシアネート化合物と活性水素を持つ化合物とを100℃にて数時間反応させて製造する。そのイソシアネート基含有量は0.3~20.0重量%が好ましく特に好ましい範囲は0.5~15.0重量%である。

【0008】ここで使用するイソシアネート化合物としては具体的には、例えば1) トリレンジイソシアネート (異性体の各種混合物を含む)、ジフェニルメタンジイソシアネート (異性体の各種混合物を含む)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、1-メチル-2, 4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、2, 4, 4'-トリメチル-1, 6-ジイソシアナト-ヘキサン、等のジイソシアネート、2) 4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス (4-フェニルイソシアナト)、チオフォスフェート、等のトリイソシアネート、3) 前記イソシアネート類のウレタン化変性品、イソシアナレート化変性品、カルボジイミド化変性品、ビュレット化変性品、粗製トリレンジイソシアネート、ポリメチレン・ポリフェニルイソシアネート、等の多官能性イソシアネートである。

【0009】更に、ここで使用する一分子中に二個以上の活性水素を持つ化合物とは、ヒドロキシル基を二個以上、或はアミノ基を一個以上、或はメルカプト基を二個以上、或はヒドロキシル基とアミノ基を有する化合物、

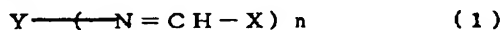
或はヒドロキシル基とメルカプト基を有する化合物であって、具体的には例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、しょ糖等の多価アルコール或はアニリン、トリレンジアミン、p, p'-ジアミノ-ジフェニルメタン、等の芳香族アミン、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、等の脂肪族アミン或はアルカノールアミンおよび前記のこれら一分子中に二個以上の活性水素を持つ化合物あるいはこれらの化合物の混合物にプロピレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加重合して得られたポリエーテルポリオール類、前記ポリエーテルポリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリエーテルアミン化合物類、ポリテトラメチレンエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類、ポリエチレンアジペートのようなポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、ヒマシ油のような高級脂肪酸のエステル類、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにビニルモノマーをグラフトして得たポリマーポリオール類、一分子中に一個以上の活性水素を持つ公知のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られる化合物、メルカプト基を有するエーテル類等である。

【0010】本発明において用いられるブロックアミンとしてはアルジミン、オキサソリジン、エナミン、ポリケチミン、β-ラクタム等があり、これらのうち少なくとも1種あるいは2種以上を混合して用いることが可能である。該ブロックアミンは加水分解して生ずるアミン化合物のアミノ基の数とウレタンプレポリマーに含まれるイソシアネート基の数との比が、0.5から2.0、好ましくは0.7から1.5となる割合に混合して得られる。液状組成物の貯蔵安定性、ウレタン塗布材料の硬化性、硬化物物性等の性能バランスに優れていることから上記の中でもアルジミンの使用が最も好ましい。

【0011】ここで、上記したアルジミンは下記一般式 (1) 【化1】で表され、

【0012】

【化1】



(但し式中、Xは炭素数6~15のアリール基を示す。Yは炭素数2~15、かつ2価もしくは3価の炭化水素基、又は分子量が70~6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を示す。nは2又は3を示す。)

アルジミンの製造に使用されるアミン化合物としては、1) エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、4, 4'-ジア

ミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 5-又は2, 6-ジアミノメチルピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン、ジアミノシクロヘキサン、3 (4), 8 (9)-ビス (アミノメチル) トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>〕デカン等の脂環族ジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-又は2, 6-ジアミン等の芳香族ジアミン、水、エチレングリコール、プロピレングリコール等にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを付加重合して得たポリオキシアルキレングリコール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレンジアミン等のジアミン、2) 1, 3, 5-トリス (アミノメチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (アミノメチル) シクロヘキサン等のトリアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン等にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを付加重合して得たポリオキシアルキレントリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレントリアミン等のトリアミン等がある。

【0013】又、上記アミン化合物と反応させるアルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、2, 4-ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒド、p-アニスアルデヒド、p-エトキシベンズアルデヒド等がある。

【0014】上記一般式 (1) で表されるアルジミンは、上記のアミン化合物と上記のアルデヒドとをトルエンまたはキシレン等の溶剤を用いて、酸触媒下にて、共沸による脱水反応を行ない、水滴分離器内への水分の留出が停止するまで反応を続行して得られる。上記のアミン化合物と上記のアルデヒドとの割合はアミン1当量に対してアルデヒド1~2当量が適当である。

【0015】本発明で使用する粉体充填材は、ウレタン塗布材料中に少なくとも10重量%以上含有される主要成分となるものであり、着色、チクソ性付与等を目的として塗布材料中に少量添加される粉体添加剤は含まれない。粉体充填材は公知のものを使用可能である。粉体充填材としては、具体的には、例えば酸化物 (シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄、酸化チタン、マグネシア等)、炭酸塩 (炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等)、水酸化物 (水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等)、ケイ酸塩 (ガラス、カオリン、クレイ、タルク、フライアッシュ、マイカ、ウォラストナイト等)、硫酸塩 (硫酸カルシウム、硫酸バリウム等)、炭素 (カーボンブラック、グラファイト等)、チタン酸塩 (チタン酸カリ、チタン酸バリウムなど)、窒化物

(窒化アルミニウム、窒化ケイ素など)、炭化物 (炭化ケイ素、炭化チタン等)、リン酸塩 (リン酸カルシウム、リン酸鉄等) フェライト (バリウムフェライト、カルシウムフェライト) 等の無機粉体充填材、硬質ウレタン、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル等、各種樹脂粉末の有機粉体充填材がある。これらを1種あるいは2種以上を混合して用いることが出来る。

【0016】粉体充填材の粒径は、硬化物の強度に影響を与える。粒径が大きいと硬化物の強度が小さくなる傾向にあるため、粉体充填材の粒径は好ましくは100μm以下であり、さらに好ましくは50μm以下である。

【0017】粉体充填材の量は塗布材料中に10重量%以上70部重量%以下が好ましく、さらに好ましくは20重量%以上60重量%以下である。粉体充填材の量が塗布材料中に10重量%未満では硬化物の強度が低くなり、また粉体充填材の量が70重量%を越えると硬化物の伸びが低下し物性バランスが悪くなる傾向にある。

【0018】本発明では、施工時に粉体充填材を混合することから、容易に液状組成物中に混合分散可能で、混合後の粘度上昇が小さく、硬化物が高強度、高伸張となる粉体充填材が望ましい。その中でも好ましいものとしては、フライアッシュがある。フライアッシュは火力発電所で使用している微粉末石炭の燃焼で発生する球形フィラーであり、該フライアッシュは液状成分中に容易に混合分散が可能で、混合分散後の粘度上昇も小さく、さらに該フライアッシュを添加したウレタン硬化物は強度及び伸びの物性バランスに優れる為、本発明に使用される粉体充填材としてはフライアッシュが優れており、特に好ましい。

【0019】さらに本発明で使用する触媒、安定剤、可塑剤、接着付与剤、そのほか助剤について説明する。

【0020】本発明において使用する硬化触媒の例としては、具体的には、例えばジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、スタナスオクトエート、鉄オクトエート、ビスマスオクトエート、ビスマスネオデカエート等のカルボン酸金属塩、3級アミン化合物、イミダゾール化合物等である。

【0021】また本発明で用いる可塑剤の例としては、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジイソデシルフタレート、トリオクチルホスヘート、塩素化パラフィン等である。

【0022】本発明において用いる溶剤の例としては、具体的にはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素の他ガソリンから灯油留分にいたる石油系溶剤類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエ

10

20

30

40

50



ーテルエステル類等である。

【0023】また接着付与剤の例としては、シランカップラー、チタネートカップラー等である。さらに着色剤の例としては、顔料（カーボンブラック、チタンホワイト、ベンガラ、シンカシャレッド、ファーストレッド、キナクリドンレッド、シアニンブルー、シアニングリーン、クロムグリーン、オーカー、チタンイエロー、ファーストイエロー等）、染料等である。

【0024】また安定剤の例としては、ヒンダードフェノール系化合物、トリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等である。さらに揺変剤の例としては、コロイダルシリカ、脂肪酸アミドワックス、ステアリン酸アルミ、表面処理ベントナイト、ポリエチレン短繊維、フェノール樹脂短繊維等である。また消泡剤の例としては、シリコン化合物等である。

【0025】本発明のウレタン塗布材料の硬化機構としては（１）イソシアネート化合物と活性水素化合物の反応によるもの（以下イソシアネートと活性水素の反応による機構という）、（２）イソシアネート化合物の一部が空気中の水分と反応してアミン化合物を生じ、生じたアミン化合物とイソシアネート化合物の反応によるもの（以下、イソシアネートの湿気硬化による機構とい

う）、（３）イソシアネート化合物にイソシアネートと実質的に反応せず水分により第１級あるいは第２級アミノ基を生成するブロックアミン化合物（以下ブロックアミンという）を共存させ、ブロックアミンが空気中の水分と反応してアミン化合物を生じ、生じたアミン化合物とイソシアネート化合物の反応によるもの（以下、ブロックアミンを用いる機構という）の３つに大別される。

【0026】（１）イソシアネートと活性水素の反応による機構を用いる場合は、液状組成物はウレタンプレポリマーを含む液状成分と、活性水素化合物を含む液状成分の２液が必須であり、（２）イソシアネートの湿気硬化による機構を用いる場合は、ウレタンプレポリマーを含む液状成分が必須であり、さらに（３）ブロックアミンを用いる機構を用いる場合は、ウレタンプレポリマーとブロックアミンを含む液状成分が必須である。ゆえに、（１）イソシアネートと活性水素の反応による機構を用いる場合では液状成分は２液、（２）イソシアネートの湿気硬化による機構及び、（３）ブロックアミンを用いる機構を用いる場合では液状成分は１液となるが、これらの液状成分をさらに複数の液に分割して、２液あるいは３液以上の構成とすることも可能である。

【0027】（１）イソシアネートと活性水素の反応による機構を用いる場合では、液状成分が２液以上となるため、混合工数が増える点が他の硬化機構を用いる場合と比較して不利である。

（２）イソシアネートの湿気硬化による機構を用いる場合では、液状成分が１液成分のみで構成可能であり取り扱いが簡便である利点を有するが、硬化過程のイソシア

ネート化合物の一部が空気中の水分と反応してアミン化合物を生成する際に炭酸ガスを副生し、この炭酸ガスが硬化物の発泡などの問題の原因となりやすい場合がある。

（３）ブロックアミンを用いる機構では、液状成分が１液成分のみで構成可能で取り扱いが簡便である利点を有するのに加え、さらに硬化過程で炭酸ガス等の発生が無い為硬化物の発泡等の問題が生じないという特徴を有するので、（３）ブロックアミンを利用した硬化機構を用いた組成の液状成分が本発明では最も好ましい。

（３）ブロックアミンを用いる硬化機構を使用する場合には、硬化反応が空気中の水分によるため硬化が主として塗布材料の表面から進み、温度及び湿度が低くなる冬季では塗布材料内部の硬化に時間がかかるようになる。本発明では施工時に液状成分及び粉体充填材に水を添加することが可能であるので、水の添加により硬化を塗布材料中で均一に進行させ、さらに水の添加量を調節することにより硬化時間を調節することが任意に可能である。

【0028】いずれの硬化機構を用いる場合も、硬化性、塗布材料の粘度、着色、耐性、チクソ性を調節することを目的として液状組成物中に、公知の添加剤（硬化触媒、可塑剤、溶剤、接着性付与剤、着色剤、消泡剤、安定剤、揺変剤等）を加えることが可能である。さらに、添加剤を液状組成物にあらかじめ加えておくのではなく、施工時に加えることも可能である。

【0029】液状組成物が１液であり、さらに充填材も１種類の場合には、施工時に液状組成物と粉体充填材と混合しウレタン塗布材料を製造する。液状組成物が２液以上や、添加剤を施工時に添加する場合、あるいは粉体充填材が２種類以上の場合には３成分以上を混合することになるが、これらの混合は任意の順序で実施可能である。

【0030】本発明のウレタン塗布材料においては、液状組成物と粉体充填材を施工時に混合する際には短時間で効率よく攪拌・混合する攪拌機の使用が望ましい。一般的に使用されているプロペラ式のハンド攪拌機（製品例：リョウビ社製パワーミキサー）も使用可能であるが、より攪拌効率を向上させた、容器が回転し固定板で容器壁面部の掻き落としと同時に小型のプロペラ式攪拌機で混合する形式の攪拌機（製品例：日本ソーセイ工業社製ハードミキサー１８ＬＭ型）や、減圧下でＬ型の攪拌翼により缶壁面の掻き落としと混合を同時に行う混合機（製品例：日本ソーセイ社製真空ハードミキサーＵＶ－２０Ｌ型）等の使用が好ましい。コンクリート下地などの躯体に、本発明のウレタン塗布材料を塗布する方法は常法により実施することが出来る。例えばコテ、レーキ、ローラー、スプレー等による方法で行える。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に

詳しく説明するが本発明はこれにより何ら制限されるものではない。実施例中、部は重量部を示す。

#### 【0032】ウレタンプレポリマーの合成例

##### 合成例1

攪拌機、温度計を装着した反応容器にジイソシアネートとして2, 4-トリレンジイソシアネート102部、ポリオキシプロピレントリオール (Triol-5000, 分子量5000) 898部を挿入し、窒素気流下、100℃で10時間反応させ、ウレタンプレポリマーP-1 (末端NCO基は2.5重量%)を得た。

##### 【0033】合成例2

合成例1と同様にして2, 4体:2, 6体の異性体比が65:35であるトリレンジイソシアネート100部とポリオキシプロピレントリオール (分子量5000) 900部とからウレタンプレポリマーP-2 (末端NCO基は2.7重量%)を得た。

##### 【0034】合成例3

合成例1と同様にして4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート141部とポリオキシプロピレントリオール (分子量5000) 859部とからウレタンプレポリマーP-3 (末端NCO基は2.4重量%)を得た。

##### 【0035】ブロックアミンの合成例

##### 合成例4

攪拌機、温度計、滴下ロート、及び水分分離器を装着した反応容器に、テトラメチレンジアミン88部 (2.0当量)、蟻酸0.1部及びトルエン500部を装入し窒素気流下で室温にて混合した。約10分後、滴下ロートよりp-トルアルデヒド300部 (2.5当量)を約30分間で滴下した。還流しながら水分留出が停止するまで約6時間反応を続けた。留去した水は36部であった。次に、外温を150℃に設定した。続いて、トルエン及び未反応p-トルアルデヒドを留去した。留去後得られた反応物 (A-1) は290部であった。また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1640 cm<sup>-1</sup>に-N=CH-の特性吸収スペクトルを認めた。ジアルジミン・A-1はアミン価381mg KOH/gであり、室温にて黄色液体であった。

##### 【0036】合成例5

特開平2-168に従って1, 4-ビス {3, 3-ジメチル-2-オキソ-1-[3-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシカルボニルアミノメチル)ベンジル]アゼチジン-4-イル}ピペラジンを合成し、β-ラクタム・A-2 (アミン価133mg KOH/g)を得た。

##### 【0037】【実施例】

##### 実施例1

ウレタンプレポリマーP-1 45.3部、アルジミンA-1 4.1部、DOP 5.0部、キシレン 5部、オクチル酸0.2部、チヌビンB-75 (チバガイギー製) 0.5部を混合し液状組成物G-1を調整し

た。得られた液状組成物G-1は、室温1年間の貯蔵で固体成分の析出、液の分離等が見られず、粘度の上昇も僅かであった。液状組成物G-1 60.1部にフライアッシュ (秩父小野田製オノダスーパーフローSF-#5000、平均粒径8μm) 40部を日本ソセー社製真空ハードミキサーUV-20L型をもちいて10分間減圧下で攪拌・混合した。混合後の粘度は8000cP (25℃)であり、コテ塗り等に良好な作業性を有していた。硬化物の物性値は硬度66 (Shore A)、引張強さ29 (kgf/cm<sup>2</sup>)、伸び820 (%)、引裂強さ18 (kgf/cm)であり、ウレタン塗布材料として、良好な物性バランスであった。液状組成物G-1を室温で1年間貯蔵後、同様にして硬化物を製造したが、物性値の低下は僅かであり使用に何ら問題が見られなかった。

##### 【0038】実施例2~7

表1に示す配合割合及び攪拌・混合方法で、実施例1と同様にして硬化物を製造した。硬化物はいずれもウレタン塗布材料として、良好な物性バランスであった。

##### 【0039】実施例8

ウレタンプレポリマーP-2 50部にチヌビンB-75 (チバガイギー製) 0.5部を混合し液状成分G-81を調整した。得られた液状成分G-81は室温1年間の貯蔵で末端NCO基濃度の低下、粘度の上昇も僅かであった。ポリオキシプロピレンジオール (Diol-3000, 分子量3000) 26.8部に4, 4'-メチレンビス (2-クロロアニリン) (MOCA) 2.0部を溶解させオクチル酸鉛0.2部、フタル酸ジオクチル (DOP) 10部を加え、液状成分G-82を調整した。得られた液状成分G-82は黄色透明液体で、室温1年間の貯蔵で固体成分の析出、液の分離等が見られず、液粘度に変化は見られなかった。液状成分G-81 50.5部、液状成分G-82 39部、炭酸カルシウム (白石カルシウム製ホワイトンSSB、平均粒径1.3μm) 30部、カオリンクレイ (土屋カオリン製N, N-カオリンクレイ、平均粒径6.5μm) 10部を日本ソセー社製真空ハードミキサーUV-20L型をもちいて10分間減圧下で攪拌・混合した。混合後の粘度は8300cP (25℃)であり、コテ塗り等に良好な作業性を有していた。硬化物の物性値は硬度69 (Shore A)、引張強さ35 (kgf/cm<sup>2</sup>)、伸び800 (%)、引裂強さ17 (kgf/cm)であり。ウレタン塗布材料として、良好な物性バランスであった。液状成分G-81及び液状成分G-82を室温で1年間貯蔵後、同様にして硬化物を製造したが、物性値の低下は僅かであり使用に何ら問題が見られなかった。

##### 【0040】実施例9

ウレタンプレポリマーP-3 50部、DOP 5部、キシレン 5部、チヌビンB-75 (チバガイギー製) 0.5部を混合し液状組成物G-9を調整した。液状組

成物G-9は室温1年間の貯蔵で固体成分の析出、液の分離等が見られず、粘度の上昇も僅かであった。液状成分G-9 60.5部、炭酸カルシウム（白石カルシウム製ホワイトンSSB）30部、カオリンクレ（土屋カオリン製N、N-カオリンクレ）10部を日本ソセー社製真空ハードミキサーUV-20L型をもちいて10分間減圧下で撹拌・混合した。混合後の粘度は15000cP（25℃）であり、コテ塗りの作業性に問題ないものであった。硬化物の物性値は硬度65（Shore A）、引張強さ25（kgf/cm<sup>2</sup>）、伸び740（%）、引裂強さ16（kgf/cm）であり、ウレタン塗布材料として、良好な物性バランスであった。液状成分G-9を室温で1年間貯蔵後、同様にして硬化物を製造したが、物性値の低下は僅かであり使用に何ら問題が見られなかった。

#### 【0041】実施例10

表2に示す配合割合で実施例1と同様にして液状成分G-10を調整した。液状成分G-10 60.1部に水0.2部、フライアッシュ（秩父小野田製オノダスーパーフローSF-#5000、平均粒径8μm）40部を日本ソセー社製真空ハードミキサーUV-20L型をもちいて10分間減圧下で撹拌・混合した。混合後の粘度は9000cP（25℃）であり、コテ塗り等に良好な作業性を有していた。硬化物の物性値は硬度66（Shore A）、引張強さ31（kgf/cm<sup>2</sup>）、伸び800（%）、引裂強さ18（kgf/cm）であり、ウレタン塗布材料として、良好な物性バランスであった。

#### 【0042】実施例11～12

表2に示す配合割合及び撹拌・混合方法で、実施例1と同様にして硬化物を製造した。実施例11では平均粒径40μmの炭酸カルシウム（三共製粉製G#100）、実施例12では平均粒径250μmの炭酸カルシウム（三共製粉製K#1）を粉体充填材として使用した。粉体充填材の平均粒径が大きくなるに従い、硬化物の伸びが顕著に低下した。

#### 【0043】比較例1

撹拌機、温度計を装着した反応容器に乾燥窒素気流下でウレタンプレポリマーP-1 45.3部、アルジミンA-1 4.1部、DOP 5.0部、キシレン 5

部、オクチル酸0.2部を挿入し室温で5分間撹拌混合した。炭酸カルシウム（白石カルシウム製ホワイトンSSB）30部、カオリンクレ（土屋カオリン製N、N-カオリンクレ）10部を加え、室温にて30分間撹拌し、さらに室温減圧下で20分間撹拌して、ウレタン塗布材料H-1を得た。ウレタン塗布材料H-1を室温で1年間貯蔵したところ、粉体充填材の沈降・ケーキングが見られ、また粘度の上昇が著しくウレタン塗布材料として使用不可能であった。

#### 【0044】比較例2

撹拌機、温度計を装着した反応容器に乾燥窒素気流下で分子量3000のポリオキシプロピレンジオール（Diol-3000）26.8部に4,4'-メチレンビス（2-クロロアニリン）（MOCA）2.0部を挿入し、80℃で10分間撹拌しMOCAを溶解した。40℃に冷却後、オクチル酸鉛0.2部、フタル酸ジオクチル（DOP）10部を加え5分間撹拌した後、炭酸カルシウム（白石カルシウム製ホワイトンSSB）30部、カオリンクレ（土屋カオリン製N、N-カオリンクレ）10部を挿入し室温にて30分間撹拌し、さらに室温減圧下で20分間撹拌して、ウレタン塗布材料硬化剤H-2を得た。ウレタン塗布材料硬化剤H-2を室温で1年間貯蔵したところ、粉体充填材の沈降・ケーキングが見られ、ウレタン塗布材料として使用不可能であった。

#### 【0045】比較例3

撹拌機、温度計を装着した反応容器に乾燥窒素気流下でウレタンプレポリマーP-3 50部、DOP 5部、キシレン 5部を挿入し室温で5分間撹拌混合した。炭酸カルシウム（白石カルシウム製ホワイトンSSB）30部、カオリンクレ（土屋カオリン製N、N-カオリンクレ）10部を加え、室温にて30分間撹拌し、さらに室温減圧下で20分間撹拌して、ウレタン塗布材料H-3を得た。ウレタン塗布材料H-3を室温で1年間貯蔵したところ、粉体充填材の沈降・ケーキングが見られ、また粘度の上昇が著しくウレタン塗布材料として使用不可能であった。

#### 【0046】

#### 【表1】

表-1

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9
=液状成分(1)=	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-81	G-9
P-1	45.3	45.3	45.3	54.4	36.2	45.3	40.2	50	
P-2									
P-3									50.
A-1	4.1	4.1	4.1	4.9	3.3	4.1			
A-2							9.2		
DOP	5	5	5	5	5	5	5		5
キシレン	5	5	5	5	5	5	5		5
オクチル酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
チヌピンB-75.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
=液状成分(2)=								G-82	
MOCA								2.0	
Diol-3000								26.8	
オクチル酸鉛								0.2	
DOP								10	
==粉体充填材==									
SP-#5000	40	40	40	30	50		40		
#717SSB						30		30	30
N,N-オクチル-						10		10	10
配合後粘度,cP(25℃)	8000	7800	7900	7500	11000	8500	7900	8300	15000
撹拌・混合方法	A	B	C	A	A	A	A	A	A
(物性)									
硬度,(ShoreA)	66	66	66	63	70	68	65	69	65
引張強さ,(kgf/cm <sup>2</sup> )	29	28	28	28	25	27	26	35	25
伸び,(%)	820	650	640	1080	520	750	840	800	740
引裂強さ,(kgf/cm)	18	17	17	19	15	16	17	17	16
(1年保存後物性)									
硬度,(ShoreA)	66	—	—	—	—	—	65	68	64
引張強さ,(kgf/cm <sup>2</sup> )	28	—	—	—	—	—	23	32	22
伸び,(%)	790	—	—	—	—	—	800	780	700
引裂強さ,(kgf/cm)	17	—	—	—	—	—	16	16	15

## 混合・撹拌方法

A: 真空ハードミキサーUV-20L型で10分間減圧下撹拌・混合

B: ハードミキサー18LM型で10分間撹拌・混合

C: パワーミキサーで10分間撹拌・混合

【0047】

【表2】

表-2

	実施 例10	実施 例11	実施 例12
=液状成分(1)=	G-10	G-11	G-12
P-1	45.3	45.3	45.3
P-2			
P-3			
A-1	4.1	4.1	4.1
A-2			
DOP	5	5	5
キシレン	5	5	5
オクチル酸	0.2	0.2	0.2
チヌピンB-75	0.5	0.5	0.5
== 添加剤 ==			
水	0.2		
== 粉体充填材 ==			
SF-#5000	40		
G#100		40	
K#5			40
配合後粘度, cP(25℃)	9000	7300	6000
撹拌・混合方法	A	A	A
(物性)			
硬度, (ShoreA)	66	63	48
引張強さ, (kgf/cm <sup>2</sup> )	31	26	10
伸び, (%)	800	650	150
引裂強さ, (kgf/cm)	18	16	8

## 混合・撹拌方法

A: 真空ハードミキサーUV-20L型で10分間減圧下撹拌・混合

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、ウレタンプレポリマーを含む液状組成物と粉体充填材を施工時に混合することにより、従来の粉体充填材を予め混合したウレタン塗布

材料の粉体充填材の沈降・ケーキングや、増粘等の問題を解決することができる。本発明の液状組成物、及び充填材は長期間に渡る貯蔵が可能である。